

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : 2.131.111
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)
②① N° d'enregistrement national : 71.11440
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②② Date de dépôt 31 mars 1971, à 10 h 30 mn.
Date de la décision de délivrance 16 octobre 1972.
Publication de la délivrance B.O.P.I. - «Listes» n. 45 du 10-11-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 1/00//C 08 f 3/00; C 10 m 3/00.

⑦① Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS,
1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92-Rueil-Malmaison.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

⑤④ Procédé de préparation de polymères méthacryliques et les polymères obtenus.

⑦② Invention de : Marie-Josèphe Bouillot, Jean-Pierre Arlie et Pierre Baumgartner.

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

71 11440

2131111

L'invention a pour objet un nouveau procédé de préparation de polymères méthacryliques.

Les polyméthacrylates sont utilisés depuis longtemps comme additifs d'amélioration de l'indice de viscosité des huiles lubrifiantes. Les procédés connus de préparation des polyméthacrylates consistent, en général, en une polymérisation radicalaire initiée par de l'azobis-isobutyronitrile ou des peroxydes organiques, le méthacrylate étant en solution dans un solvant aromatique, benzène ou toluène, additionné ou non d'huile. La température de la réaction est comprise en général entre 80 et 120°C.

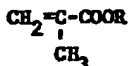
Or les polyméthacrylates préparés par ces procédés présentent l'inconvénient d'avoir une stabilité thermique relativement faible. Si le lubrifiant auquel ils sont incorporés est porté à des températures élevées, ils sont décomposés et leur activité spécifique diminue fortement ; elle peut même disparaître complètement. Or, les températures maximales atteintes dans les moteurs d'automobiles tendent continuellement à s'élever, en raison de l'accroissement des performances qu'on en exige (en particulier dans l'utilisation des véhicules automobiles sur autoroute). Il s'en suit que les huiles sont soumises à des températures de plus en plus élevées et soutenues. Il est donc nécessaire que les additifs incorporés à ces huiles aient une stabilité thermique suffisante pour que leur efficacité soit conservée dans les conditions sévères auxquelles elles sont soumises.

On a découvert un nouveau procédé de préparation de polymères méthacryliques qui permet de fabriquer des produits présentant une stabilité thermique améliorée, telle qu'utilisés comme additifs dans les huiles lubrifiantes, notamment pour les moteurs à combustion interne, ils peuvent supporter, sans se décomposer, les températures très élevées atteintes dans ces moteurs.

Les polymères préparés selon le procédé de l'invention présentent une excellente activité dans l'amélioration de l'indice de viscosité des huiles lubrifiantes. Vis-à-vis des huiles lubrifiantes, ils agissent en outre comme épaississants et comme abaisseurs du point d'écoulement.

Selon l'invention, le procédé de préparation des polymères méthacryliques consiste à effectuer la polymérisation d'au moins un méthacrylate d'alcoyle en solution dans une oléfine- α linéaire ou dans un mélange d'oléfines- α linéaires.

Les méthacrylates d'alcoyle utilisés comme monomères répondent à la formule générale.



dans laquelle R représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié qui renferme,

de préférence, de 1 à 18 atomes de carbone. On peut citer, comme exemples, les méthacrylates de méthyle, de n-butyle, d'éthyl-2 hexyle, de n-décyle, de n-dodécyle, de n-tétradécyle, de n-hexadécyle et de n-octadécyle. On utilisera le plus souvent, un mélange de plusieurs méthacrylates.

- 5 Selon l'invention, on met un ou plusieurs méthacrylates tels que définis ci-dessus en solution dans une oléfine- α linéaire ou dans un mélange d'oléfin- α linéaires comprenant de 3 à 25, et, de préférence, de 8 à 20 atomes de carbone.

- 10 On utilisera, de préférence, l'octène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1, ou encore une coupe oléfinique de condensation en carbone C_8-C_{10} .

La concentration du ou des méthacrylates d'alcoyle dans le solvant peut varier assez largement : On utilise en général de 0,1 à 10 moles d'oléfine par mole de méthacrylate, et de préférence de 2 à 8 moles d'oléfine par mole de méthacrylate.

- 15 La solution du ou des monomères méthacryliques dans le solvant oléfinique est soumise, selon le procédé de l'invention, à une polymérisation radicalaire effectuée par chauffage à une température de 70 à 120°C et de préférence de 80 à 100°C en présence d'un initiateur de radicaux libres tel qu'un peroxyde organique, comme par exemple, le peroxyde de benzoyle ou le peroxyde de lauroyle.

On opère en général en atmosphère inerte (azote p. ex.). La réaction est effectuée en phase liquide. On applique, si nécessaire, une pression suffisante pour maintenir le mélange réactionnel à l'état liquide.

- 25 Le peroxyde est introduit dans le milieu réactionnel, de préférence en continu et à un débit horaire de 5.10^{-4} à 10^{-2} mole par litre dudit mélange. L'injection dure, en général, de 1 à 20 heures, suivant le rendement en polymère qu'on désire atteindre. On peut, après la fin de l'addition d'initiateur de radicaux libres, continuer à chauffer le mélange réactionnel et le maintenir, par exemple de une demi-heure à plusieurs heures à la température de réaction.

- 30 Le polymère est ensuite isolé, par exemple par précipitation dans le méthanol ou l'éthanol ; il est ensuite lavé et séché.

- Les polymères préparés selon le procédé de l'invention ont une masse moléculaire variable. Cependant, en vue de leur application comme additifs pour huiles lubrifiantes, on préférera fixer les conditions et la durée de la réaction de manière à obtenir des polymères de masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 50.000 et 500.000. Comme, en outre, les propriétés de stabilité au cisaillement sont d'autant meilleures que les polymères ont une masse moléculaire plus faible, on cherchera, d'une manière encore plus préférée, à obtenir des polymères de masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 50.000
40 et 300.000.

La structure des polymères méthacryliques préparés selon le procédé de l'invention n'a pu être établie avec certitude. Il semble probable qu'une faible proportion de molécules de l'oléfine- α (ou des oléfines- α) utilisée(s) comme solvant entre dans les chaînes polyméthacryliques, probablement aux extrémités desdites chaînes.

Quoi qu'il en soit, on s'est aperçu avec surprise que ces polymères présentaient, par rapport aux polyméthacrylates connus antérieurement une stabilité thermique nettement améliorée, ce qui rend particulièrement intéressant leur emploi comme additifs pour huiles lubrifiantes.

Dans cette utilisation, on prépare des compositions lubrifiantes aux propriétés améliorées en ajoutant à une huile lubrifiante au moins un polymère méthacrylique obtenu par le procédé de l'invention et présentant, de préférence, une masse moléculaire moyenne, en poids de 50 000 à 300 000, en une quantité allant par exemple de 0,1 à 10 et de préférence de 0,5 à 5 % en poids de ladite huile lubrifiante.

Les huiles lubrifiantes concernées sont, d'une façon générale, toutes celles qui sont utilisées pour la lubrification des moteurs, et plus particulièrement les huiles minérales préparées par hydrosolubilisation ou par raffinage au solvant de distillats ou de résidus pétroliers, ainsi que les huiles lubrifiantes de synthèse.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention et ne doivent, en aucun cas, limiter la portée de celle-ci. Les exemples 10 à 13 sont donnés à titre de comparaison.

Exemples 1 à 9

On a préparé divers polymères selon l'invention en opérant de la façon générale indiquée ci-après, le tableau I précisant la nature et la quantité des réactifs mis en jeu, les conditions opératoires, les rendements en polymères obtenus, leurs masses moléculaires moyennes en poids et leur polydispersité. (On définit la polydispersité comme le rapport entre la masse moléculaire moyenne en poids et la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_w/\overline{M}_n$). Ce rapport donne une indication sur la largeur de la distribution des masses moléculaires. Les masses moléculaires moyennes en poids \overline{M}_w et la polydispersité ont été déterminées par chromatographie sur gel. Dans un réacteur muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une entrée d'azote et d'un réfrigérant à reflux, soigneusement purgé à l'azote, on introduit la ou les méthacrylates d'alcoyle et le solvant en quantités indiquées au Tableau I. On chauffe à la température indiquée, sous atmosphère d'azote et on introduit en continu, la quantité d'initiateur de radicaux libres indiquée ; la durée de l'introduction est également donnée au Tableau I. Suivant le cas, on a maintenu la température à

la valeur indiquée pendant un temps d'1/2 heure à 1 heure 1/2.

On précipite le polymère obtenu dans le méthanol ou dans l'éthanol, on lave et on sèche sous vide à 150°C. Les polymères obtenus sont désignés par produits A à I.

5 Exemples 10 à 13

A titre de comparaison, on a préparé des polyméthacrylates J à M en utilisant un procédé usuel employant un solvant aromatique, toluène ou xylène. La nature des réactifs, leurs quantités, les conditions opératoires, les rendements en polymères obtenus, leurs masses moléculaires moyennes en poids et leur polydispersité sont indiqués au tableau II.

(Les masses moléculaires moyennes en poids \bar{M}_p ont été déterminées par chromatographie sur gel).

Pour mettre en évidence la stabilité thermique améliorée des polymères préparés selon l'invention, on a soumis les polymères A à I et J à M à un chauffage sous vide. L'élévation de température en fonction du temps a été fixée à 4°C par minute. On a relevé les températures pour lesquelles la perte de poids des échantillons testés a atteint respectivement 10, 20, et 50 % du poids initial de l'échantillon (températures T_{10} , T_{20} et T_{50}). Les résultats donnés au tableau III montrent que les nouveaux polymères préparés selon l'invention sont plus stables thermiquement que les polymères synthétisés selon les procédés de l'art antérieur. On atteint en effet le même taux de décomposition de 10 % à une température supérieure de 40°C.

On a préparé diverses compositions lubrifiantes en ajoutant à une huile de base (huile minérale hydrosoluble) respectivement 0,5 et 3 % en poids des polymères préparés dans les exemples 1 à 7.

Les caractéristiques viscosimétriques des compositions contenant 3 % d'additif sont données au tableau IV. On remarque que les nouveaux polymères préparés selon l'invention sont de bons additifs de VI. Les points d'écoulement, déterminés par la méthode ASTM D 97, sur certaines des compositions lubrifiantes décrites ci-dessus, sont indiqués au tableau V. L'huile seule ayant un point d'écoulement de -17°C, il apparaît que l'addition des polymères méthacryliques, même en concentration faible (0,5 % en poids), permet d'abaisser le point d'écoulement de façon notable.

71 11440

5

2131111

TABLEAU I : Préparation des polymères méthacryliques A à I

Ex.	Polym.	Méthacrylate utilisé		Solvants utilisés		méth. oléfine (mole)	T°C	Péroxide Lauroyle Dobit in. Mole/l.h.	Durée injection (h)	Durée chauffage apr. inj.	Rdt %	MP	Disp. MP/RE
		Nature	Qté mole	Nature	Qté mole								
1	A	Lauryl	0,17	Oléfines-o C ₈	0,32	1/2	100	2,5.10 ⁻³	2,5	0,5	81	161 000	3,14
2	B	"	0,17		0,32	1/2	80	1,4.10 ⁻³	4,5	1	76	172 500	2,92
3	C	"	1,69		3,22	1/2	80	1,12.10 ⁻³	4,5	1	98	209 000	4,14
4	D	"	0,079		0,625	1/8	80	2,5.10 ⁻³	2,75	1,25	80	65 000	2,45
5	E	"	0,231		0,46	1/2	80	2,5.10 ⁻³	2,75	1,25	61	121 000	3,43
6	F	"	0,231	"	0,46	1/2	80	1,4.10 ⁻³	4,5	1	88	158 000	2,93
7	G	"	1,15	"	2,32	1/2	80	1,12.10 ⁻³	4,5	1	91	170 000	3,78
8	H	Ethyl-2 hexyl	0,13	"	0,25	1/2	80	0,1.10 ⁻³	2,5	1,5	20	-	-
9	I	Méthyl Lauryl Stéaryl	0,59 0,18 0,39	C ₈	1,6	1/1,37	80	2,5.10 ⁻³	4	1	88	275 000	3,44

TABLEAU II : Préparation des polymères méthacryliques J à M

Ex.	Polym.	Méthacrylate utilisé		Solvants utilisés		méth. oléfine (mole)	T°C	Péroxide Lauroyle Dobit in. Mole/l.h.	Durée injection (h)	Durée chauffage apr. inj.	Rdt %	MP	Disp. MP/RE
		Nature	Qté mole	Nature	Qté mole								
10	J	Lauryl	0,1	Toluène	0,81	1/8	80	2.10 ⁻³	3	1	57,5	86 800	2,29
11	K	"	1,26	Xylène	6,4	1/5,1	80	2,1.10 ⁻³	20	-	87	165 000	3,57
12	L	Ethyl-2 hexyl	0,1	"	0,62	1/6,2	97,7	0,77.10 ⁻³	3,3	-	50	87 500	2,83
13	M	Méthyl Lauryl Stéaryl	0,59 0,18 0,39	Toluène	1,98	1/1,7	80	2,5.10 ⁻³	4	1	88	313 500	3,75

TABLEAU III

Stabilité thermique
des polymères A à M

Polymère	T ₁₀	T ₂₀	T ₅₀
A	308	326	342
B	325	332	358
C	305	320	345
D	320	328	345
E	298	315	340
F	320	328	348
G	308	322	343
J	286	298	330
K	280	298	325
H	294	323	342
L	254	270	302
I	284	312	336
M	230	270	292

TABLEAU IV

Caractéristiques viscosimétriques de compositions
lubrifiantes contenant 3 % en poids de polymères

	Huile de base	Viscosité à 100°F cst	Viscosité à 210°F cst	Indice de viscosité VI
P	A	39,42	6,61	131
O	B	62,4	10,5	141,2
L	C	63,6	10,6	140,4
Y	D	71,8	12,4	143
M	E	51,5	8,65	138,9
E	F	50,6	9,4	148
R	G	61,7	10,35	140,7
F	J	64,2	10,8	142
S	K	53,91	9,10	139
		60,17	10,5	144

TABLEAU V

Abaissement du point d'écoulement
(ASTM D 97)

Polymère	+ 0,5 % polymère	+ 3 % polymère
B	- 42	- 43
C	- 40	- 41
D	- 38	- 29
F	- 38	- 35
G	- 38	- 34

Revendications

- 1/ Procédé de préparation d'un polymère méthacrylique caractérisé en ce que l'on chauffe à une température de 70 à 120°C au moins un monomère méthacrylique répondant à la formule $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOR}$
- 5 dans laquelle R représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié, en solution dans au moins une oléfine α linéaire renfermant de 3 à 25 atomes de carbone, la proportion molaire $\frac{\text{monomères méthacryliques}}{\text{oléfines } \alpha \text{ linéaires}}$ étant de 0,1 à 10 et en présence d'un initiateur de radicaux libres.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée sous atmosphère inerte.
- 10 3/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est un peroxyde organique.
- 4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le peroxyde organique est introduit dans le mélange réactionnel en continu, à un débit horaire de $5 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-2} mole par litre dudit mélange.
- 15 5/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'introduction du peroxyde organique dure de 1 à 20 heures.
- 6/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le chauffage est poursuivi pendant un temps de 1/2 heure à plusieurs heures après la fin de
- 20 l'introduction du peroxyde organique.
- 7/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on opère sous une pression suffisante pour maintenir le mélange réactionnel en phase liquide.
- 8/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère méthacrylique utilisé répond à la formule indiquée dans la revendication 1, dans
- 25 laquelle le radical R renferme de 1 à 18 atomes de carbone.
- 9/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oléfine α linéaire utilisée renferme de 8 à 20 atomes de carbone.
- 10/ Les polymères méthacryliques préparés selon l'une des revendications 1 à 9.
- 30 11/ Une composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une huile lubrifiante et au moins un polymère méthacrylique selon la revendication 10.
- 12/ Une composition lubrifiante selon la revendication 11, caractérisée en ce que la quantité de polymères méthacryliques est comprise entre 0,1 et 10% du poids d'huile lubrifiante.
- 35

71 11440

8

2131111

13/ Une composition lubrifiante selon la revendication 11, caractérisée en ce que la masse moléculaire moyenne en poids des polymères méthacryliques qu'elle contient est comprise entre 50 000 et 500 000.

COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.